

⑫ 公開特許公報(A) 平4-178363

⑤ Int. Cl.⁵C 07 C 275/28
A 01 N 47/30

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月25日

A

6917-4H
8930-4H
8317-4C

C 07 D 285/12

G※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 尿素誘導体及びそれを含有する有害生物防除剤

⑮ 特 願 平2-303902

⑯ 出 願 平2(1990)11月13日

⑰ 発 明 者 阿 萬 俊 二 山口県新南陽市宮の前2丁目6番10号
 ⑰ 発 明 者 渡 辺 博 幸 山口県新南陽市政所4丁目5番5-405号
 ⑰ 発 明 者 統 木 建 治 山口県新南陽市坂根町8番38号
 ⑰ 発 明 者 竹 松 哲 夫 栃木県宇都宮市峰町612番地
 ⑰ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

最終頁に続く

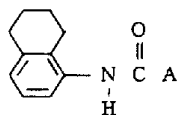
明 細 書

1. 発明の名称

尿素誘導体及びそれを含有する有害生物防除剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



(I)

[式中Aは、NR₁R₂ (R₁は、水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、R₂は、低級アルキル基、低級アルケニル基、4-モルホリル基、フェニル基、低級アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールカルボニル基で置換されてよいフェニル基、低級アルキル基、ニトロ基、ハロゲン基で置換されてよい窒素原子、硫黄原子または酸素原子から選択される2~3個のヘテロ原子を有する5員環の複素環またはそれらのベンゾ縮合体、または低級アルキル基、

低級アルキルチオ基、ハロゲン基等で置換されてよい含窒素6員環の複素環またはそのベンゾ縮合体を表わす。)または、ピペリジル基等の環状アミノ基を表わす。]

で表わされる尿素誘導体。

(2) 請求項(1)記載の一般式(I)で表される尿素誘導体を有効成分として含有することを特徴とする有害生物防除剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は有害生物防除剤に関する。

[従来技術]

従来より農園芸上有用な尿素誘導体は、非常に多くの研究がなされており、高い生理活性を有す化合物が多数見いだされ、実用に供されている。例えば、除草剤としては、DCMU、モニユロン、リニユロンやダイムロンなどが知られている。しかし、テトラヒドロナフチル基を有した尿素誘導体については、ほとんど知られていない。

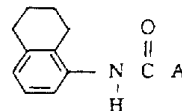
〔発明が解決しようとする課題〕

農園芸用の殺虫剤や殺菌剤は一般に広く使用され、植物の保護、作物の増産に寄与している。しかし、同一の薬剤を連続して作物や害虫に散布することにより耐性菌や抵抗性の害虫が蔓延し、薬剤の防除効果が下がり、實際上使用出来ない状況となることがしばしば起こるようになってきた。したがって、薬剤耐性の発現がなく、優れた防除効果を示す実用価値の高い有害生物防除剤の開発が待ち望まれている。本発明の目的は、実用価値の高い新規な有害生物防除剤を提供することにある。

〔課題を解決するための手段および作用〕

本発明者らは、ある特定の置換基を有した尿素誘導体が、有害生物防除剤として優れた効力を有することを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記一般式 (I) で表される尿素誘導体、および一般式 (I) で表される尿素誘導体を有効成分として含有する有害生物防除剤を提供するものである。



(I)

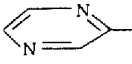
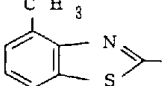
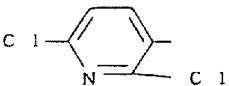
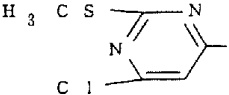
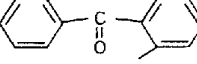
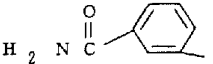

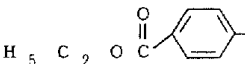
〔式中 A は、 NR_1R_2 (R_1 は、水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、 R_2 は、低級アルキル基、低級アルケニル基、4-モルホリル基、フェニル基、低級アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールカルボニル基で置換されてよいフェニル基、低級アルキル基、ニトロ基、ハロゲン基で置換されてよい窒素原子、硫黄原子または酸素原子から選択される2~3個のヘテロ原子を有する5員環の複素環及びそれらのベンゾ縮合体、または低級アルキル基、低級アルキルチオ基、ハロゲン基等で置換されてよい含窒素6員環の複素環及びそのベンゾ縮合体を表わす。) または、ピペリジル基等の環状アミノ基を表わす。〕

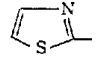
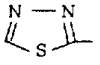
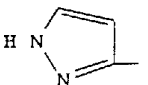
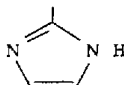
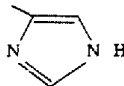
本発明に係わる一般式 (I) で表される尿素誘導体の具体例を表-1に示すが、本発明の化合物は、これらに限定されるものではない。

表-1

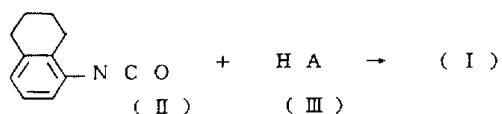
化合物	R_1	R_2
1	CH_3	H
2	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	H
3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$	H
4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	H
5	CH_3	CH_3
6	C_2H_5	C_2H_5
7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$
8	CH_3	OCH_3
9	$-(\text{CH}_2)_5-$	
10		H
11		H
12		H

化合物	R_1	R_2
13		H
14		H
15		H
16		H
17		H
18		H
19		H

化合物	R ₁	R ₂
20		H
21		H
22		H
23		H
24		H
25		H
26		H
27		H

化合物	R ₁	R ₂
28		H
29		H
30		H
31		H
32		C ₂ H ₅

本発明の一般式 (I) の化合物は、例えば、下記反応式にしたがって合成することができる。



上記反応式中一般式 (III) の A は、一般式 (I) と同じ物を示す。

上記反応は、溶媒中でまたは無溶媒下で、好ましくは 0℃ から 150℃、さらに好ましくは 20℃ から 100℃ で数分から 48 時間反応させることにより行うことができる。

溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸

エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが用いられる。

反応に供される試剤の量は、通常一般式 (II) の化合物 1 当量に対して一般式 (III) の化合物 1 当量から 10 当量である。

本発明化合物は、有害生物防除剤の有効成分として、特に農園芸用殺菌剤として有効であり、イネいもち病 (*Pyricularia oryzae*)、紋枯れ病 (*Rhizoctonia solani*)、リンゴうどんこ病 (*Podosphaera leucotricha*)、黒星病 (*Venturia inaequalis*)、ナシ黒星病 (*Venturia nashicola*)、モニリア病 (*Sclerosinia mali*)、カキ炭そ病 (*Gloeosporium kaki*)、モモ灰星病 (*Sclerotinia cinerea*)、黒星病 (*Cladosporium carpophilum*)、ブドウ灰色かび病 (*Botrytis cinerea*)、黒とう病 (*Elsinoe ampelina*)、晩腐病 (*Glomerella cingulata*)、テンサイ褐斑病 (*Cercospora beticola*)、ピーナッツ褐斑病 (*Cercospora a*

rachidicola)、黒波病(*Cercospora personata*)、オオムギうどんこ病(*Erysiphe graminis* f.sp. *hordei*)、アイ・スポット病(*Cercospora herpotrichoides*)、紅色雪腐病(*Fusarium nivale*)、コムギうどんこ病(*Erysiphe graminis* f.sp. *tritici*)、赤さび病(*Puccinia recondita*)、キュウリべと病(*Pseudoperonospora cubensis*)、うどんこ病(*Sphaerotheca fuliginea*)、つる枯病(*Mycosphaerella melonis*)、灰色かび病(*Botrytis cinerea*)、黒星病(*Cladosporium cucumerinum*)、トマト疫病(*Phytophthora infestans*)、葉かび病(*Cladosporium fulvum*)、灰色かび病(*Botrytis cinerea*)、イチゴうどんこ病(*Sphaerotheca humuli*)、ホップ灰色かび病(*Botrytis cinerea*)、タバコうどんこ病(*Erysiphe cichoracearum*)、バラ黒星病(*Diplocarpon rosae*)、ミカンそうか病(*Elsinoe fawcettii*)、青かび病(*Penicillium italicum*)、緑かび病(*Penicillium digitatum*)等の病原菌に対して優れた効果を示す。

ム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があり、液体担体には、キシレン等の芳香族炭化水素、イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等がある。

乳化、分散、湿潤等のために用いられる界面活性剤には、アルキルアリアルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル燐酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等がある。

製剤補助剤には、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC(カルボキシメチルセルロース、PAP

また、本発明化合物は、農園芸上有害な昆虫類、ダニ類、例えばアワヨトウ、ゾウムシ、ウリハムシ、甲虫、モモアカアブラムシ等の昆虫類、ナミハダニ、クモダニ等のダニ類に対しても優れた防除効果を示し、更にはネコブセンチュウ類等の線虫に対しても優れた防除効果を示す。本発明化合物は、稲、小麦等の有用作物に対し、全く薬害を与えることなく安全に使用できる。

本発明の有害生物防除剤は、前記一般式(I)で表される尿素誘導体をそのまま用いることもできるが、通常は固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合し、水和剤、乳剤、粒剤、粉剤などに製剤化して用いられる。これらの製剤には有効成分として前記一般式(I)で表される尿素誘導体を重量比で0.1~99.9%好ましくは1~99%含有する。

固体担体には、カオリンクレー、アッタバルジャイトクレー、ペントナイト、酸性白土、バイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉、尿素、硫酸アンモニウ

(酸性燐酸イソプロピル)等がある。

本発明の有害生物防除剤の施用量は、使用される化合物の種類、対象病害虫、発生傾向、被害の程度、環境条件、使用する剤型などによって変動するが、粉剤および粒剤の様にそのまま使用する場合は有効成分として10アール当たり0.1~5kg、好ましくは0.3~1kgの範囲から選ぶのがよい。また、乳剤または水和剤のように最終的に液状で使用する場合は、0.1~10000ppm、好ましくは10~3000ppmの範囲から選ぶのがよい。

[実施例]

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

実施例1

3-(5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル)-1,1-ジエチルウレア(化合物番号6)の合成

ジエチルアミン0.3gをベンゼン15mlに

溶解した溶液に、搅拌しながら、5、6、7、8-テトラヒドロ-1-ナフチルイソシアネート0.7gを加えた。添加後、4時間加熱還流を行った。放冷後、析出した結晶を濾集し、ベンゼンから再結晶を行い3-(5、6、7、8-テトラヒドロ-1-ナフチル)-1,1-ジエチルウレア0.94gを得た。

融点：94-95℃

IR (KBr, cm^{-1}) : 3300 2920 1620

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm) :

1.2(t, 6Hz, 6H), 1.7 ~ 1.9(m, 4H), 2.5 ~ 2.9(m, 4H), 3.4(q, 6Hz, 4H), 6.1(br, 1H), 6.7 ~ 7.6(m, 3H)

同様な方法により得た本発明の化合物の代表例とその物性を表-2に示す。

表-2

化合物 番号	融点 (℃)	IR ν_{max} (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: DMSO- d_6 , δ ppm)
1	200- 203	3300 2900 1620 1240	1.7-1.9(m, 4H) 2.4-2.8(m, 7H) 6.3(br, 1H) 6.5-7.6(m, 4H)
2	187- 188	3300 2930 1630 1240	1.2(d, J=6Hz, 6H) 1.7-1.9(m, 4H) 2.5-2.9(m, 4H) 3.8-4.1(m, 1H) 6.2(br, 1H) 6.6-7.7(m, 4H)
3	173- 175	3300 2900 1620 1240	0.6-1.0(m, 6H) 1.2-1.8(m, 8H) 2.5-2.8(m, 4H) 3.4-3.8(m, 1H) 6.1(br, 1H) 6.7-7.2(m, 4H)
4	165- 167	3300 2900 1630 1240	1.6-1.9(m, 4H) 2.4-2.7(m, 4H) 3.6-3.9(m, 2H) 4.8-5.3(m, 2H) 5.5-6.3(m, 2H) 6.6-7.6(m, 4H)
5	-	3330 2900 1620 1210	1.6-1.9(m, 4H) 2.5-2.9(m, 10H) 6.1(br, 1H) 6.8-7.6(m, 3H)
7	98- 100	3250 2900 1620 1240	1.0(t, J=7Hz, 3H) 1.5-1.9(m, 8H) 2.5-2.9(m, 4H) 3.3(t, J=7Hz, 4H) 6.1(br, 1H) 6.7-7.7(m, 3H)
8	100- 100.5	3300 2900 1660 1300	1.7-1.9(m, 4H) 2.5-2.8(m, 4H) 3.2(S, 3H) 3.8(S, 3H) 6.7-7.8(m, 4H)

化合物 番号	融点 (℃)	IR ν_{max} (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: DMSO- d_6 , δ ppm)
9	186- 187	3250 2900 1620 1250	1.5-2.1(m, 10H) 2.4-2.8(m, 4H) 3.2-3.5(m, 4H) 6.6-7.6(m, 3H)
10	188- 191	3330 3200 2900 1680 1260	1.7-2.1(m, 4H) 2.5-3.0(m, 8H) 3.7-4.0(m, 4H) 6.3(br, 1H) 6.8-8.1(m, 4H)
11	201- 202	3300 2900 1640 1250	1.5-1.7(m, 10H) 2.3-2.6(m, 4H) 6.4-7.5(m, 9H)
12	-	3430 3350 1720 1640 1250	
13	245- 250	3100 1690 1280	
14	255- 258	3100 1690 1250	
15	202- 203	3100 2900 1700 1260	1.6-1.8(m, 4H) 2.5-2.8(m, 10H) 6.7-7.1(m, 2H) 7.7-7.9(m, 1H)
16	-	3400 3300 2900 1710 1200	

化合物 番号	融点 (℃)	IR ν_{max} (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: DMSO- d_6 , δ ppm)
17	273- 274	3100 2900 1700 1260	
18	193- 194	2900-3200 1700 1240	1.6-2.0(m, 4H) 2.5-2.9(m, 4H) 6.6-7.1(m, 4H) 7.3-8.1(m, 3H)
19	208- 210	2900-3200 1690 1240	1.5-1.9(m, 4H) 2.5-2.8(m, 4H) 6.8-7.8(m, 7H)
20	240- 242	2900-3200 1690 1230	
21	-	2850-3200 1680 1260	1.6-1.9(m, 4H) 2.4(S, 3H) 2.5-2.7(m, 4H) 6.8-7.7(m, 7H) 8.5(S, 1H)
22	250- 255	3300 2900 1640 1300	
23	234- 236	3300 2900 1640 1280	
24	-	3250 2900 1660 1640 1250	1.6-1.8(m, 4H) 2.5-2.8(m, 4H) 6.8-7.5(m, 13H)
25	231- 233	3300 2900 1670 1640	1.6-1.9(m, 4H) 2.5-2.8(m, 4H) 6.7-7.9(m, 8H) 9.1(S, 1H)

化合物 番 号	融 点 (℃)	I R レ max (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (溶媒: DMSO-d ₆ , δ ppm)
26	257- 258	3340 2900 1650 1230	1.6-2.0(m, 6H) 2.5-2.8(m, 8H) 6.7-7.7(m, 7H) 8.8(S, 1H)
27	227- 227.5	3350 2900 1710 1660 1240	1.4(t, J=7Hz, 3H) 1.6-1.9(m, 4H) 2.4-2.8(m, 4H) 4.3(q, J=7Hz, 2H) 6.6-7.2(m, 2H) 7.4-8.0(m, 6H)
28	-	2900-3300 1660 1250	1.6-1.8(m, 4H) 2.5-2.8(m, 4H) 6.7-7.6(m, 6H) 8.2(S, 1H)
29	-	2800-3200 1700 1200	1.6-1.8(m, 4H) 2.5-2.8(m, 4H) 6.7-7.6(m, 3H) 8.2(S, 1H) 8.9(S, 1H)
30	-	3300 2900 1700 1200	1.6-1.8(m, 4H) 2.4-2.8(m, 4H) 6.7-8.0(m, 6H)
31	-	3300 2900 1720 1630 1230	
32	201- 202	3330 2950 1630 1250	1.7-1.9(m, 4H) 2.4-2.8(m, 7H) 6.3(br, 1H) 6.5-7.6(m, 4H)

ルポール800A5重量部を混合粉碎した後、水10重量部を加えて均一に攪拌し、直径0.7mmの篩穴から押し出し乾燥後、1~2mmの長さに切断して10%粒剤を得る。

実施例6

トマト疫病防除効果試験

8cm×8cmプラスチック製ポットに、トマト種子(品種:福寿)を播種し、3週間生育させた。その幼苗に、実施例2に準じて調製した水和剤を水で所定濃度に希釈し、1ポット当たり2mlを散布した。風乾後、トマト疫病菌(*Phytophthora infestans*)の胞子を接種し、25℃、相対湿度100%の恒温室に24時間置いた。その後、温室に入れ、接種7日後に下記の式によって被害度を調査し、防除価を算出した。

被害度(%) =

$$\frac{(n1 \times 1) + (n2 \times 2) + (n3 \times 3) + (n4 \times 4)}{4N} \times 100$$

N : 調査全葉数

n0 : 発病なし

実施例2(水和剤)

本発明化合物(1)10重量部を、担体材料としてジークライト[商品名、国峰工業(株)製]87.3重量部、界面活性剤としてネオベレックス[商品名、花王アトラス(株)製]1.35重量部およびソルポール800A[商品名、東邦化学工業(株)製]1.35重量部と共に混合粉碎して10%水和剤を得る。

実施例3(乳剤)

本発明化合物(2)25重量部を、ベンゼン65重量部、界面活性剤としてソルポール800A10重量部を混合溶解し、25%乳剤を得る。

実施例4(粉剤)

本発明化合物(3)2重量部を珪藻土5重量部、およびクレ-93重量部を均一に混合粉碎して粉剤とする。

実施例5(粒剤)

本発明化合物(4)10重量部を、ペントナイト50重量部、クニライト[商品名、国峰工業(株)製]35重量部および界面活性剤としてソ

n1 : 病斑面積率25%未満の発病葉数

n2 : 病斑面積率25~50%の発病葉数

n3 : 病斑面積率50~75%の発病葉数

n4 : 病斑面積率75以上の発病葉数

防除価(%) =

$$\left(1 - \frac{\text{処理区の被害度}}{\text{無処理区の被害度}}\right) \times 100$$

この試験において本発明化合物16、30及び31は、600ppmの活性化化合物濃度で、高い防除価を示した。

実施例7

コムギうどんこ防除効果試験

8cm×8cmプラスチック製ポットに、コムギ種子(品種:農林61号)を播種し、温室内で10日間生育させた。その幼苗に、実施例2に準じて調製した水和剤を水で所定濃度に希釈し、1ポット当たり2mlを散布した。風乾後、コムギうどんこ病菌(*Erysiphe graminis* f.sp.*tritici*)の分生胞子を接種し、25℃、相対湿度100%の恒温室に24時間置いた。その後、温室に入れ、

接種7日後に被害度を調査した。被害度調査方法と防除価の算出法は、実施例6と同様に行った。

この試験において本発明化合物16は、200ppmの活性化化合物濃度で、高い防除価を示した。

実施例8

コムギさび病防除効果試験

8cm×8cmプラスチック製ポットに、コムギ種子(品種:農林61号)を播種し、温室内で10間生育させた。その幼苗に、実施例2に準じて調製した水和剤を水で所定濃度に希釈し、1ポット当たり2mlを散布した。風乾後、コムギさび病菌(*Puccinia recondita*)の分生胞子を接種し、20℃、相対湿度100%の恒温室に24時間置いた。その後、温室に入れ、接種7日後に病斑数を調査し、次の式によって防除価を算出した。

防除価(%) =

$$\left(1 - \frac{\text{散布区の平均病斑数}}{\text{無散布区の平均病斑数}}\right) \times 100$$

この試験において本発明化合物31は、600ppmの活性化化合物濃度で、高い防除価を示した。

実施例9

コーンウリハムシに対する効力試験

25gの土壌を直径10cmの濾紙の上に広げ、本発明化合物を、アセトン/メタノール/水の混合溶媒に溶解させ、界面活性剤(トリトンX-100)を加え、所定濃度に調整した薬液を噴霧した。乾燥後土壌は、内径7.6cmのプラスチックカップに入れ、2mlの水を加え、2個のトウモロコシの種子を植えた。コーンウリハムシ(*Diabrotica undecimpunctata howardi*)の卵50~70個を約1mlの水に分散させ、前記土壌に接種し、カップに蓋をして、30℃の照明付恒温器内に放置した。放置後10日目に幼虫の生死を観察し、死虫率を求めた。

この試験において本発明化合物6は、600ppmの活性化化合物濃度で、高い殺虫活性を示した。

特許出願人 東ソー株式会社

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

A 01 N 47/38
C 07 C 275/38
275/42
C 07 D 211/00
213/56
231/14
233/88
239/28
241/24
249/14
263/58
277/58
277/82
285/135
295/18

識別記号

A

庁内整理番号

8930-4H
6917-4H
6917-4H
9165-4C
6701-4C
6701-4C
7180-4C
6529-4C
6529-4C
7180-4C
7624-4C
9164-4C
9164-4C

Z

6701-4C